

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-212182

(43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl.

C04B 41/87
F16J 1/02
F16J 9/26
F16J 10/00
// C04B 35/52
F16J 15/34

(21)Application number : 09-031114

(71)Applicant : TOYO TANSO KK

(22)Date of filing : 29.01.1997

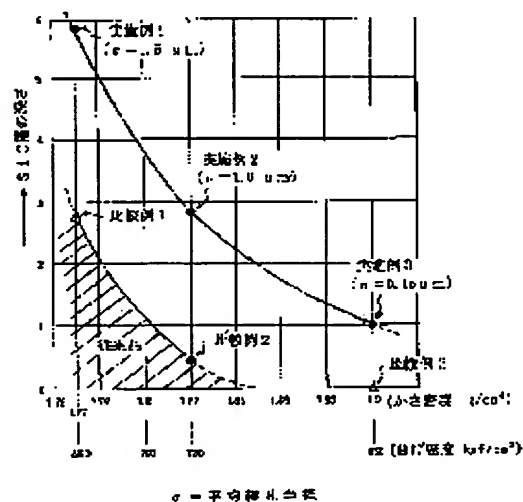
(72)Inventor : MATSUMOTO TAKASHI

(54) CARBON-SILICON CARBIDE COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such a new carbon-silicon carbide composite material suitable for a sliding and sealing member that a SIC layer is formed rather thick in the surface layer part of a specified position (sliding part) of a high strength carbon base body, and to provide its producing method.

SOLUTION: This carbon-silicon carbide composite material is obtd. by silicification of the surface of at least a part (sliding part) of a high strength carbon base body to be contact with the counter material. The silicon carbide layer in the surface layer part is formed to be at least 1mm depth while uniform dispersion of a silicon carbide part in the silicon carbide layer is realized even in the depth direction. The composite material is produced by applying a slurry comprising a silicon powder, a boron carbide powder and a binder to the surface of the sliding part of a high strength carbon base body, drying and subjecting to heat treatment at $\geq 1,500^{\circ}\text{C}$ in a $\leq 10\text{Torr}$ nonoxidative atmosphere.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 41/87

C 0 4 B 41/87

V

F 1 6 J 1/02

F 1 6 J 1/02

9/26

9/26

Z

10/00

10/00

A

// C 0 4 B 35/52

15/34

F

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-31114

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月29日

(71) 出願人 000222842

東洋炭素株式会社

大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(72) 発明者 松本 喬

香川県三豊郡大野原町大字萩原850 東洋

炭素株式会社萩原工場内

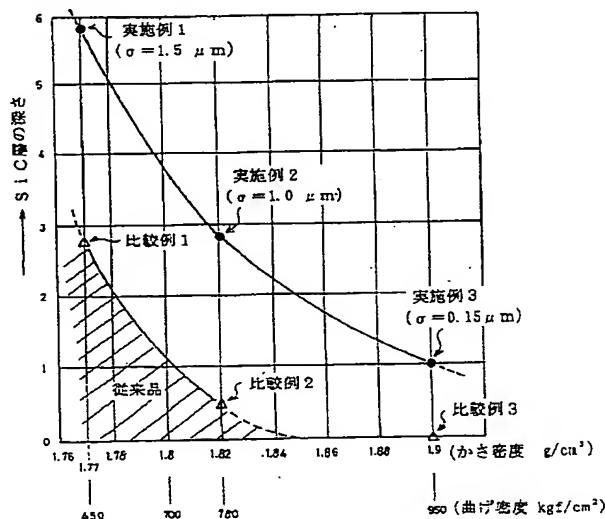
(74) 代理人 弁理士 梶 良之

(54) 【発明の名称】 炭素-炭化ケイ素複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高強度用炭素基材の所定部位（摺動部分）の表層部にSiC層が深めに形成されてなる、摺動封止用部材に適した新規な炭素-炭化ケイ素複合材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 高強度用炭素基材の少なくとも相手材と接する部分（摺動部分）の表層部をケイ化処理してなる炭素-炭化ケイ素複合材料であって、該表層部の炭化ケイ素層が少なくとも1mm以上の深さに形成されると共に、該炭化ケイ素層における炭化ケイ素質部分の均一分散性が深さ方向に沿っても確保されてなることを特徴とする。また、製造方法は、高強度用炭素基材の前記摺動部分の表面にケイ素粉末、炭化ホウ素粉末及びバインダーからなるスラリーを塗布し、乾燥した後、10 Torr以下の非酸化性雰囲気中で1500°C以上に熱処理するものである。

 σ = 平均孔径半径

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高強度用炭素基材の少なくとも相手材と接する部分（摺動部分）の表層部をケイ化処理してなる炭素-炭化ケイ素複合材料であって、該表層部の炭化ケイ素層が少なくとも1mm以上の深さに形成されると共に、該炭化ケイ素層における炭化ケイ素質部分の均一分散性が深さ方向に沿っても確保されてなることを特徴とする炭素-炭化ケイ素複合材料。

【請求項2】 前記炭素基材の特性が、少なくとも高密度にして1.77(g/cm³)以上、平均細孔半径が1.5(μm)以下、曲げ強度が450(kgf/cm²)以上である請求項1記載の炭素-炭化ケイ素複合材料。

【請求項3】 前記炭素基材の特性が、少なくとも高密度にして1.80(g/cm³)以上、平均細孔半径が1.2(μm)以下、曲げ強度が700(kgf/cm²)以上である請求項1記載の炭素-炭化ケイ素複合材料。

【請求項4】 前記炭素基材及び前記摺動部分の表層部の炭化ケイ素層に樹脂が含まれたものである請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の炭素-炭化ケイ素複合材料。

【請求項5】 前記炭素基材及び前記摺動部分の表層部の炭化ケイ素層に金属が含まれたものである請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の炭素-炭化ケイ素複合材料。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の炭素-炭化ケイ素複合材料を用いてなる摺動封止用部材。

【請求項7】 請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の炭素-炭化ケイ素複合材料を用いてなるメカニカルシール部材。

【請求項8】 請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の炭素-炭化ケイ素複合材料を用いてなる軸受部材。

【請求項9】 請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の炭素基材の前記摺動部分の表面にケイ素粉末、炭化ホウ素粉末及びバインダーからなるスラリーを塗布し、乾燥した後、10 Torr以下の非酸化性雰囲気中で1500°C以上に熱処理することを特徴とする炭素-炭化ケイ素複合材料の製造方法。

【請求項10】 前記スラリー中の炭化ホウ素粉末の含有量が少なくとも5重量%以上である請求項9記載の発明の炭素-炭化ケイ素複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な複合材料、特に摺動封止用部材として好適な複合材料及びその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、高強度用炭素基材の少なくとも相手材と接する部分の表層部をケイ化処理してなる新規な炭素-炭化ケイ素複合材料及びその新規な製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】このような複合材料は、耐摩耗性が要求される摺動封止用部材、例えばメカニカルシール部材、軸受、シャフト軸、ピストンシリンダー内壁、ピストンリング、スラスト板、バルブ摺動部構成部品、ベーン等に適用される。

【0003】摺動封止用部材には、従来から炭素基材が多く用いられるが、炭素基材の硬度、耐摩耗性を改善する手法として、その表面をより硬く、より耐摩耗性の高い炭化ケイ素質に転換、改質することが行われている。

【0004】炭素基材の表面を炭化ケイ素で被覆する方法としては、一般に化学蒸着法(CVD法)や転換法(CVR法)が採用されている。即ち、CVD法は、ケイ素化合物の熱分解と化学反応を利用して炭化ケイ素を生成させ、これを炭素基材の表面に蒸着させる方法である。一方、CVR法は、二酸化ケイ素に炭素又はケイ素を反応させることにより、生成させた一酸化ケイ素ガスを、炭素基材表面の炭素と直接反応させて、炭化ケイ素からなる被覆層を形成する方法である。また、これらの方法以外にも、炭素基材の表層部にケイ素粉末をのせて熱処理し、炭素基材の気孔中にケイ素を浸透させて炭化ケイ素に転化させる方法が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法で炭素基材の表層部に形成された炭化ケイ素層(以下、「SiC層」と略記する。)は、確かに緻密で硬い組織層を呈している。しかし、このSiC層を支える炭素基材そのものは、CVD法やCVR法という製法を円滑に実施させる関係でいずれも平均細孔半径が比較的大きくて嵩比重が小さいという性質、つまり機械的強度に弱いという性質を有している。しかも、SiC層の厚みとしては、比較的薄いもの(数十〜数百μm程度のもの)しか形成されないという実状がある。このため、製品としての摺動封止用部材に仕上げるための表面加工(切削加工)時に表層部のSiC層に割れ(クラック)や欠けを生じやすいという問題が起きており、またその表面加工時の加工代が僅かしかとれず、その加工作業を非常に困難なものとしている。さらに、上述のようにSiC層の厚みそのものが薄いため、摺動封止用部材としては安全性の面で不安が残る。

【0006】摺動封止用部材の寿命を長くするための一つの方法としては、炭素基材の機械的強度を高めることが挙げられ、この観点から、本発明者は先に、炭素基材の表層部をケイ化処理し、さらに該基材に金属を含浸させることにより、耐久性のある摺動封止用部材に適した新規な炭素-炭化ケイ素-金属複合材料の開発に成功し、特許出願を行っている(特開平8-109083号公報)。しかし、この新規な炭素-炭化ケイ素-金属複合材料においても、仕様条件によっては炭素基材の機械的強度不足のために使用範囲が限定されていた。

【0007】そこで、本発明者は、炭素基材の強度の向上と基材表層部のSiC層の増深を同時に満足できるような技術を開発すべく、引き続き研究を重ねてきた。この際、従来では機械的強度の弱い炭素基材しか使用できなかったものを機械的強度の高いものに変えて使用し、かつその機械的強度の高い炭素基材の所定部位（摺動部分）の表層部にSiC層を深めに形成することができるような技術を開発すれば、上記の諸問題（クラック、欠けの発生、表面加工の困難性、短命という問題）を一挙に解決できると考えた。さらに進めて、そのような技術であれば、本発明者による先の開発技術のうち、仕様条件によっては金属含浸作業の省略を可能とし、生産性の改善にも寄与できるとの指針が得られた。そして、この指針に沿って、そのような技術を見い出すべく種々実験を行い、検討を重ねてきた。

【0008】即ち、本発明の目的は、高強度用炭素基材の表層部にSiC層が深めに形成されてなる新規な炭素-炭化ケイ素複合材料及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明（請求項1記載の発明）の炭素-炭化ケイ素複合材料とは、高強度用炭素基材、特に特性として少なくとも嵩密度が $1.77(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上、平均細孔半径が $1.5(\mu\text{m})$ 以下、曲げ強度が $450(\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 以上である炭素基材、より好ましくは少なくとも嵩密度が $1.80(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上、平均細孔半径が $1.2(\mu\text{m})$ 以下、曲げ強度が $700(\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 以上である炭素基材の少なくとも相手材と接する部分（摺動部分）の表層部をケイ化処理してなる炭素-炭化ケイ素複合材料であって、該表層部の炭化ケイ素層が少なくとも 1mm 以上の深さに形成されると共に、該炭化ケイ素層における炭化ケイ素質部分の均一分散性が深さ方向に沿っても確保されてなることを基本的特徴とする。

【0010】さらに、上記目的を達成し得た本発明の複合材料の製造方法とは、上記の高強度用炭素基材の前記摺動部分の表面にケイ素粉末、炭化ホウ素粉末及びバインダーからなるスラリー（スラリー中の炭化ホウ素粉末の含有量は少なくとも5重量%以上）を塗布し、乾燥した後、 10 Torr 以下の非酸化性雰囲気中で 1500°C 以上に熱処理することを特徴とする。

【0011】本発明をさらに詳しく説明する。

（1）本発明で使用される高強度用炭素基材の製造には通常の炭素材の製造方法を用いて行えば良く、用いる炭素基材としては、一般黒鉛材、等方性黒鉛材等が挙げられる。また、高強度用炭素基材の特性としては、嵩密度が $1.77\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、平均細孔半径が $1.5\mu\text{m}$ 以下、曲げ強度が $450(\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 以上のものが望ましい。炭素基材の嵩密度が $1.77\text{ g}/\text{cm}^3$ 未満のものや、平均細孔半径が $1.5\mu\text{m}$ を超えるもの、又は曲

げ強度が $450(\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 未満のものである場合には、炭素基材の機械的強度の低下が目立ち、もはや高強度用炭素基材とは言えなくなり、製品化された摺動封止用部材の強化及び安全面での信頼性の確保を図るという初期の目的が果たせなくなってしまうからである。

【0012】さらに言えば、炭素基材としては、特性にして少なくとも嵩密度が $1.80(\text{g}/\text{cm}^3)$ 以上、平均細孔半径が $1.2\mu\text{m}$ 以下、曲げ強度が $700(\text{kgf}/\text{cm}^2)$ 以上のものを使用することが望ましい。より機械的強度の高い炭素基材に対してSiC層を実用可能な範囲の厚みを確保するように形成できれば、摺動封止用部材としての諸特性（不浸透性、機械的強度、耐摩耗性等）を一層高めることができ、従来と同一の使用条件下では一層の延命化を図ることができ、より厳しい使用条件下でも十分実用的に対応できるからである。

【0013】（2）使用するバインダーとしては、一般に造膜性が高く、かつ残炭率が低い樹脂を使用し、例えばポリアミドイミド、ポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂の内より選ばれたものが特に好ましい。中でもポリアミドイミドが更に望ましく、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、Nメチル-2ピロリドン等の溶媒に溶解させて使用する。

【0014】（3）この溶液に平均粒径が約 $30\sim50\mu\text{m}$ のケイ素粉末（Si）と平均粒径が約 $4\sim20\mu\text{m}$ の炭化ホウ素粉末（B）とを混合分散してスラリーとする。ケイ素粉末と炭化ホウ素粉末を樹脂で混合する場合、ケイ素粉末95～50重量%に対して炭化ホウ素粉末が5～50重量%が望ましい。

【0015】炭化ホウ素粉末が5重量%未満では、炭化ホウ素粉末の混合による効果が少ないからである。具体的には、高温下の真空炉内で処理した場合、熔融Siが黒鉛の気孔中に完全には浸透せず、冷却後黒鉛の表面に金属Siとなって固着した状態で残ってしまい、しかもこの固着物は取り除くことが非常に困難となるからである。一方、炭化ホウ素粉末を少なくとも5重量%以上含有させた場合は、熔融Siが黒鉛の気孔中に深くまで浸透し、黒鉛との反応が進みSiC化され、深めのSiC層が形成される。即ち、本発明は炭化ホウ素が有する焼成時における被焼成物内部の濡れ性改善機能に着目してなされたものであり、炭化ホウ素粉末を少なくとも5重量%以上含有させておくことで、初めてかかる機能を有効に発揮させ、SiC層の増深を達成することができる。

【0016】この場合、黒鉛の表面には金属Siとしての残留物は存在せず、使用した樹脂の炭化物、SiC、B、Cの成分の残留物が残るが、容易に取り除くことができるため、特に問題となることはない。但し、炭化ホウ素粉末が50重量%を超えると、ケイ化反応に関与するケイ素の絶対量そのものが少なくなり、結果的にSi

C層を実用可能な深さまで形成できなくなるので望ましくない。

【0017】(4) 上記のように調製されたスラリーをはけ塗り、手塗り等の適宜な手段で炭素基材の必要部分(ケイ化を望む部分)にのみ塗布する。塗布された部分に相当する炭素基材の表層部が、後述の乾燥から熱処理までの一連の処理を経て深めのSiC層に転化することである。

(5) この後約300°Cで2時間乾燥することにより、溶媒は揮散し、樹脂は完全に硬化する。

【0018】(6) 上記(1)～(5)のようにして得られた材料を、10 Torr以下の不活性ガス雰囲気中で高温熱処理する。昇温速度は約400°C/時間とし、約1550～1600°Cに達した後30分間保持する。加熱手段は特に限定されるものではなく、適当な手段で行えばよい。この操作によって、ケイ素成分は溶融し、樹脂の炭化層を通して炭素基材の細孔内に深く侵入し、炭素と反応してSiC化する。

【0019】上記操作で10 Torr以下の条件は、下記の考察及び実験結果に基づいて採用し得たものである。即ち、本発明者による先の開発技術の場合、熱処理後の炭素-炭化ケイ素複合材料の表面にはケイ素と樹脂の極めて硬い炭化物が付着して残るが、この付着物を分析したところ、ケイ素の含有量が非常に高い炭化物であることが分かった。この原因としては、熱処理中の雰囲気圧が約20 Torr近くにも達しており、上位のSi成分はこの圧力のために気化できず、また下位のSi成分も、より下位のSi成分が基材の細孔へスムーズに浸透しないこともあって、身動きできない余剰のケイ素成分が樹脂の炭化層に高濃度に蓄積するためであると推察された。

【0020】そこで本発明者は、樹脂の炭化層にとどまるケイ素成分が少なくなるような手段を採用し、同時に樹脂に炭化ホウ素成分を添加することにより、基本的に炭素基材の所定部位(摺動部分)の表層部の化学構造を安定させて濡れ性を改善することによりケイ素成分が細孔内へ浸透しやすくし、さらにその際に、基材表層部に停滞する余剰のケイ素成分が気化できる雰囲気条件にしてやれば、ケイ素成分が気化した分だけ表層部に占める炭化ホウ素成分の相対的割合が増加し、濡れ性のさらなる改善によりケイ素成分の浸透が一層深く進みやすくなり、SiC層の増深化を実現できるはずとの考えに立って、種々の実験を行った。この結果、10 Torr以下、望ましくは2～5 Torrの条件下で熱処理すれば、種々の高強度用炭素基材の所定部位(摺動部分)の表層部にSiC層を深めに形成できることを見出したものである。

【0021】(7) なお、得られた炭素-炭化ケイ素複合材料は、樹脂の炭化物が炭素基材の表面に付着しているため、これを取り除く。

【0022】なお、摺動封止用部材として要求される仕様条件によっては、さらに樹脂(例えばフラン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等)を含浸させたり、金属含浸を行い、摺動封止用部材としてより一層の不浸透性、機械的強度、耐熱性、耐摩耗性の向上を企図することも可能である。含浸方法は、本発明者が既に開示している(特開平8-109083号公報)が、概略は以下に従えばよい。即ち、含浸に使用される金属としては、例えばSn、Cu、Sb、Ag、Zn又はこれらを主成分として含む合金が挙げられるが、200°C以上の融点を持ち、炭素と反応して炭化物を形成しにくいものを使用することが好ましい。炭素-炭化ケイ素複合材料への金属含浸方法は、まず含浸する金属を含浸装置内に入れ、1～5 Torrで減圧加熱し、金属を溶解させる。この中に上記(1)～(7)までの工程で調製した材料を入れ、50～100 kg/cm²に加圧して30分間以上保持し、含浸を行えばよい。

【0023】本発明で得られる炭素-炭化ケイ素複合材料は、高強度用炭素基材の摺動部分に炭化ケイ素の被覆層が深めに形成された構造のものである。このため、摺動特性が優れたものであることはもちろん、メカニカルシール部材や軸受部材等の摺動封止用部材として安全性の面でも十分な信頼性を確保することができ、また仕様条件によっては従来の金属含浸作業を省略可能とし、生産性の向上にも寄与することができる。さらに、摺動特性に対して要求される仕様が非常に高い場合には、SiC層に樹脂や金属を付加的に含浸させることにより、確実に対応することができる。

【0024】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 炭素基材として、高密度が1.77 g/cm³、平均細孔半径が1.5 μm、曲げ強度が450 kgf/cm²の等方性黒鉛(東洋炭素(株)製)をφ52.5/φ42.5の製品形状に加工した。なお、平均細孔半径は、水銀圧入法による測定値(水銀と試料との接触角141.3°、最大圧力1000 kg/cm²のときの累積気孔容積の半分の値)を採用した。また、バインダーとしてのポリアミドイミド樹脂がN-メチル-2-ピロリドンに溶解した20重量%溶液(小原化工製、「AI-10」)を分散媒とした。ケイ素粉末(和光純薬工業製、平均粒度40 μm)と炭化ホウ素粉末(電気化学工業製、品種AFI平均粒度5 μm)を重量比で80:20の比率に混合し、分散媒中に混合分散させてスラリーとした。このスラリーを炭素基材の必要部分(摺動部分)の表面にはけで塗布した後、乾燥機の中で300°Cで溶媒を蒸発させ、さらに3 TorrのN₂ガス雰囲気下、誘導加熱炉において1600°Cまで4時間で昇温し、30分間保持した後、冷却して取り出した。その後、750°C、120 kg/cm²の圧力下

でアンチモンを含浸した。

【0025】(実施例2) 高密度が 1.82 g/cm^3 、平均細孔半径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、曲げ強度が 780 kgf/cm^2 の等方性黒鉛(東洋炭素(株)製)を用い、以下製造方法は実施例1と同様にして該黒鉛基材の所定部位(摺動部分)をSiC層を転化した。その後、常温にて、 20 kg/cm^2 の圧力下でフェノール樹脂を含浸した。

(実施例3) 高密度が 1.90 g/cm^3 、平均細孔半径が $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 、曲げ強度が 950 kgf/cm^2 の等方性黒鉛(東洋炭素(株)製)を用いて、上記実施例と同様、該黒鉛基材の所定部位(摺動部分)をSiC層に転化した。その後、常温にて、 20 kg/cm^2 の圧力下でフェノール樹脂を含浸した。

【0026】(比較例1) 実施例1と同一材質、同一形状の等方性黒鉛(東洋炭素(株)製)を使用する一方、炭化ホウ素粉末を添加せずに同様に調製したスラリーを使用し、また常圧真空下で誘導加熱する条件以外は同様の製造方法に従って黒鉛基材の所定部位(摺動部分)をSiC層に転化した。その後、 750°C 、 120 kg/cm^2 の圧力下でアンチモンを含浸した。

(比較例2) 実施例2と同一材質、同一形状の等方性黒鉛(東洋炭素(株)製)を使用する一方、炭化ホウ素粉*

*末を添加せずに同様に調製したスラリーを使用し、また常圧真空下で誘導加熱する条件以外は同様の製造方法に従って黒鉛基材所定部位(摺動部分)をSiC層に転化した。その後、常温にて、 20 kg/cm^2 の圧力下でフェノール樹脂を含浸した。

(比較例3) 実施例3と同一材質、同一形状の等方性黒鉛(東洋炭素(株)製)を使用する一方、炭化ホウ素粉末を添加せずに同様に調製したスラリーを使用し、また常圧真空下で誘導加熱する条件以外は同様の製造方法に従って黒鉛基材の所定部位(摺動部分)をSiC層に転化した。しかし、SiC層は全く形成されていなかった。

【0027】上記実施例1～3及び比較例1～2で得られた試料について、その縦断面及び横断面について観察し、SiC層の形成深さ及びケイ化部分の成分組成を調べ、比較評価した。なお、成分組成は、顕微鏡写真及び面分析法(コンピュータによる画像積算法)により調べた。さらに、その後すべての試料について摺動性能試験を行った。

【0028】まず、SiC層の形成深さの調査結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

炭素基材として使用した 等方性黒鉛の特性値	SiC層の形成深さ(mm)	
	(実施例)	(比較例)
(高密度 1.77 g/cm^3) (平均細孔半径 $1.5\text{ }\mu\text{m}$) (曲げ強度 450 kgf/cm^2)	(実施例1) 5.8	(比較例1) 2.8
(高密度 1.82 g/cm^3) (平均細孔半径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$) (曲げ強度 780 kgf/cm^2)	(実施例2) 2.8	(比較例2) 0.5
(高密度 1.90 g/cm^3) (平均細孔半径 $0.15\text{ }\mu\text{m}$) (曲げ強度 950 kgf/cm^2)	(実施例3) 1.0	(比較例3) 0

【0030】表1に基づき、使用した炭素基材の特性値と得られた複合材料のSiC層の深さとの関係をグラフにしたものを図1に示す。横軸に高密度及び曲げ強度を示し、縦軸にSiC層の深さを示している。図1より明らかに、平均細孔半径が 0.15 以上 1.2 未満で曲げ強度が $700\sim 1000$ (kgf/cm^2)程度の高強度用炭素基材を使用しても、この炭素基材の摺動部分に実用上要求される少なくとも 1 mm 以上の深さのSiC層を確実に形成できることはもちろん、条件によっては $3\sim 4\text{ mm}$ 程度の深さまでSiC層の形成が可能であることが分かる。

【0031】この点を、図中の破線領域に存在する従来品と比較すると、従来品では上記の特性範囲にある高強度用炭素基材上に 1 mm 以上のSiC層を形成させたも

のはほとんど見当たらない。本発明品では、SiC層を少なくとも 1 mm 以上確実に形成させたものである点に、最大の技術的意義を有するものである。また、高強度用炭素基材として、高密度が $1.77(\text{g/cm}^3)$ 、平均細孔半径が $1.5(\text{ }\mu\text{m})$ 、曲げ強度が $450(\text{kgf/cm}^2)$ のものを使用した場合について言えば、従来品のSiC層の深さは 2.8 mm であるのに対し、本発明品ではSiC層の形成深さは 5.8 mm にも達しており、同一の摺動性能が得られるとした場合、本発明品は従来品よりも実に2倍以上の寿命を有することができる。

【0032】面分析は、代表例として実施例3について行い、まず前処理として試料のSiC化処理部分をMMA(メチルメタアクリレート)にて埋め込んだ後硬化し、その後観察したい面を研磨し、さらにその研磨表面

に炭素蒸着を施した。測定条件としては、加速電圧20KV、試料電流0.6nA、測定時間200secとし、装置はEMAX-2700（堀場製）を使用した。Siの面分析写真を図2に示す。但し、図2中白い部分はSiC質の部分、斜線の部分は炭素質の部分を示す。また、面積比率は表2の通りであった。さらに、実施例1、実施例2及び実施例3のそれぞれについて、SiC層形成部における縦断面の顕微鏡写真を図3、図4及び図5に示す。

【0033】

【表2】

図 中 区 分	成 分	面積比率 (%)
斜線の部分	C	65
白い部分	SiC	35

【0034】上記表1、図1～図5及び表2から以下の事実が明らかとなった。即ち、高密度が $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ で平均細孔半径が $0.15\mu\text{m}$ という、従来ではSiC層の形成そのものが全く不可能とされていた機械的強度の極めて高い炭素基材を使用しても、その所定部位（摺動部分）にSiC層を実用的な深さ（少なくとも1mm）を超えて十分信頼できる深さまで形成できることが確認できた。また、同一炭素基材の所定部位（摺動部*

*分)をSiC層に転化する際、本発明方法によれば非常に深く（少なくとも2倍以上）形成することができ、同時に深さ方向にも均質な成分組成（C-SiC組成）を形成できることが確認できた。特に図3～図5の縦断面顕微鏡写真からその事実がよく理解できる。

【0035】次に、実施例1～3及び比較例1～3のそれぞれの試料について中空円筒体（外径 $52.5\text{mm}\phi$ ×内径 $42.5\text{mm}\phi$ ×高さ 26.0mm ）を成形し、上面側を不浸透化処理としてフェノール樹脂を含浸した後、同一条件下に摺動性能試験機にてその摺動性能を比較評価した。試験条件は下記（①～⑨）のように設定した。

①試験機	メカニカルシール用試験機を利用
②流体圧力	$10\text{kgf}/\text{cm}^2$
③流体	水
④回転数	3600r.p.m
⑤相手材	SiC
⑥試験時間	100hr
⑦流体温度	$\text{RT}\sim 30^\circ\text{C}$
⑧試験品寸法	$\phi 52.5/42.5\times 26.0\text{mm}$
⑨バランス比	1.22

【0036】試験結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

	平均細孔半径 (μm)	SiC層の深さ (mm)	相手材(SiC)の 摩耗量($\mu\text{m}/\text{hr}$)	試験品の摩耗量 ($\mu\text{m}/\text{hr}$)	試験品の 外 観
実施例1	1.5	5.8	0	0	割れ、Si固着物なし
実施例2	1.0	2.8	0	0	割れ、Si固着物なし
実施例3	0.15	1.0	0	0	割れ、Si固着物なし
比較例1	1.5	2.8	0	0.02	割れ、Si固着物なし
比較例2	1.0	0.5	0	0.03	Si固着物あり
比較例3	0.15	0	—	—	—

【0038】表3からも明らかなように、実施例1～3の試料は比較例1～3のものに比べて良好な摺動特性を極めて長時間保持できるものであることが分かる。

【0039】

【実施例5～7】本発明の複合材料の用途例について説明する。中空円筒部材の端面を本発明の方法に従ってケイ化処理してなるメカニカルシール部材を装着した実機の運転の結果、従来型メカニカルシール部材を装着した実機の運転の場合に比べて、良好な摺動封止特性をより長時間保持できることが確認できた。また中空円筒体の内周面を同様にケイ化処理してなるスラスト軸受部材及

びラジアル軸受部材を装着した実機の運転の結果、従来型軸受部材を装着した実機の運転の場合に比べて、良好な摺動特性をより長時間保持できることが確認できた。

【0040】

【発明の効果】本発明の炭素-炭化ケイ素複合材料及びその製造方法は以上の様に構成されており、高強度用炭素基材に対してもその所定部位（摺動部分）にSiC層を深めにかつ均質な組織（C-SiC組成）で形成することができるようになった。この結果、摺動封止用部材の良好な摺動特性の維持はもちろん、メカニカルシール部材や軸受部材等の摺動封止用部材として安全性の面で

も十分な信頼性を確保することができる。この結果、摺動封止用部材の用途の一層の拡大を図ることができる。また、仕様条件によっては、従来の金属含浸作業を省略可能とし、生産性の向上にも寄与することができる。さらに、摺動特性に対して要求される仕様が非常に高い場合でも、樹脂や金属を付加的に含浸させることにより、簡単かつ確実に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の複合材料における炭素基材の高密度と表*

*層部のSiC層の深さとの関係を示すグラフである。

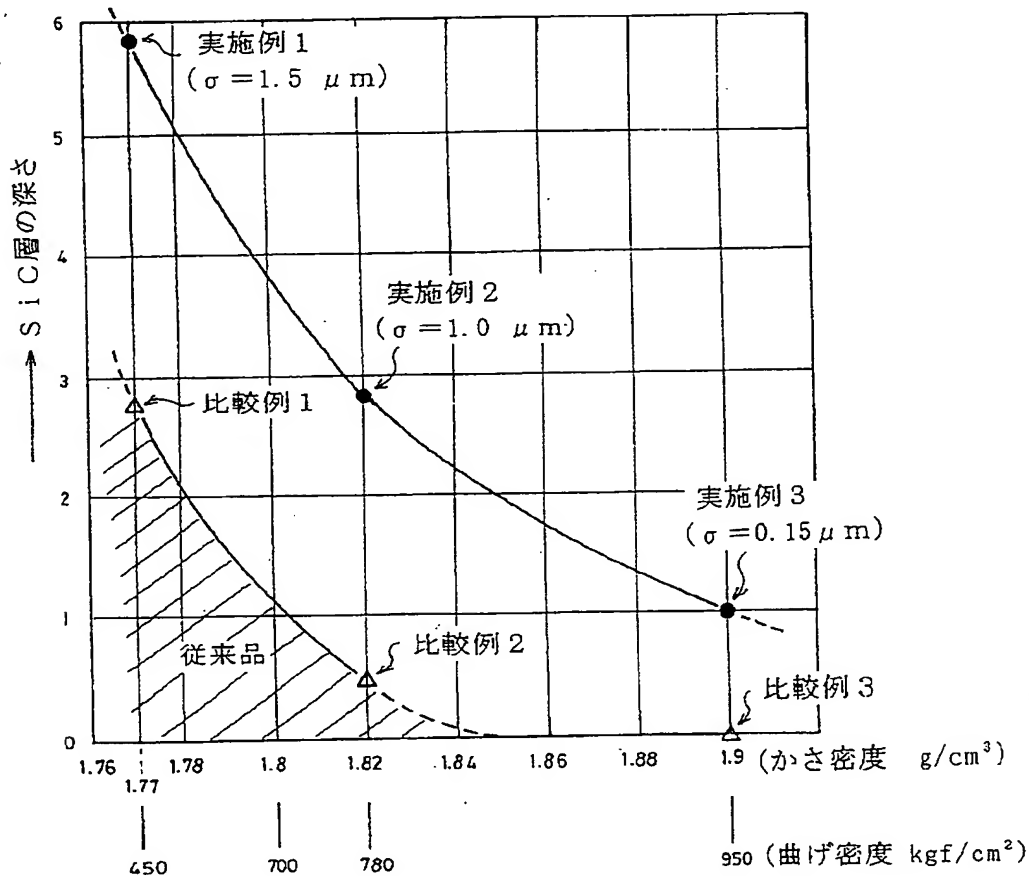
【図2】面分析図である。

【図3】実施例1のSiC層形成部における縦断面の顕微鏡写真図である。

【図4】実施例2のSiC層形成部における縦断面の顕微鏡写真図である。

【図5】実施例3のSiC層形成部における縦断面の顕微鏡写真図である。

【図1】



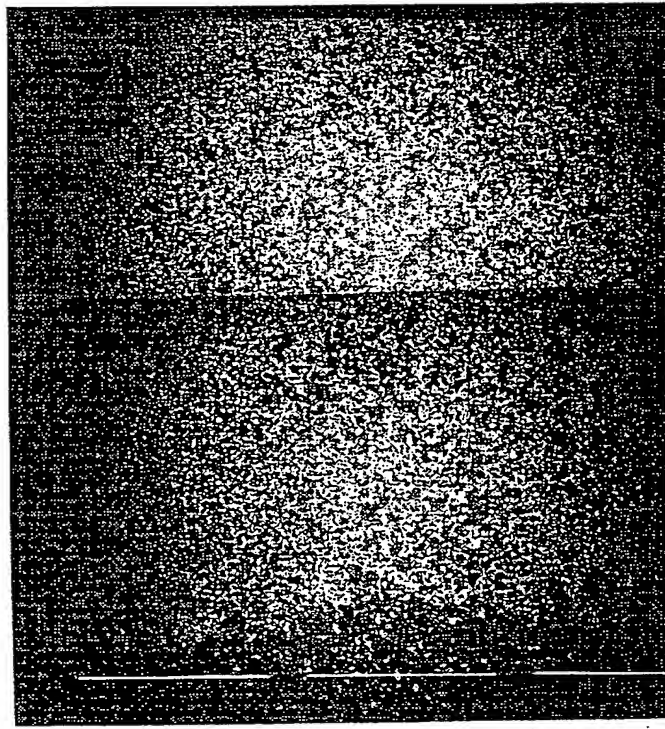
σ = 平均細孔半径

【図2】



【図4】

図面代用写真

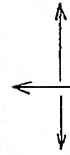


← 表面



深さ方向

SiC層(2.8mm)

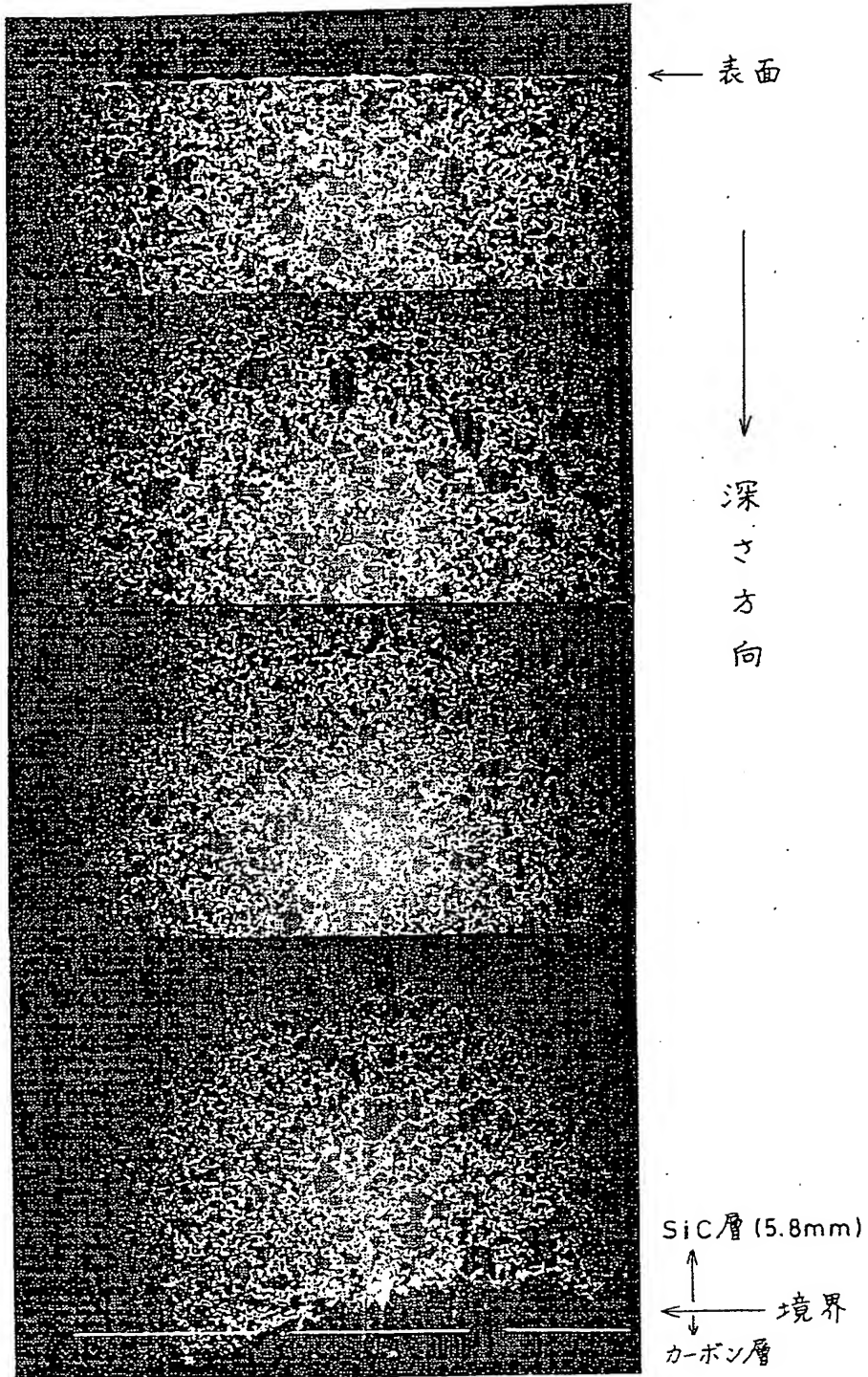


← 境界

カーボン層

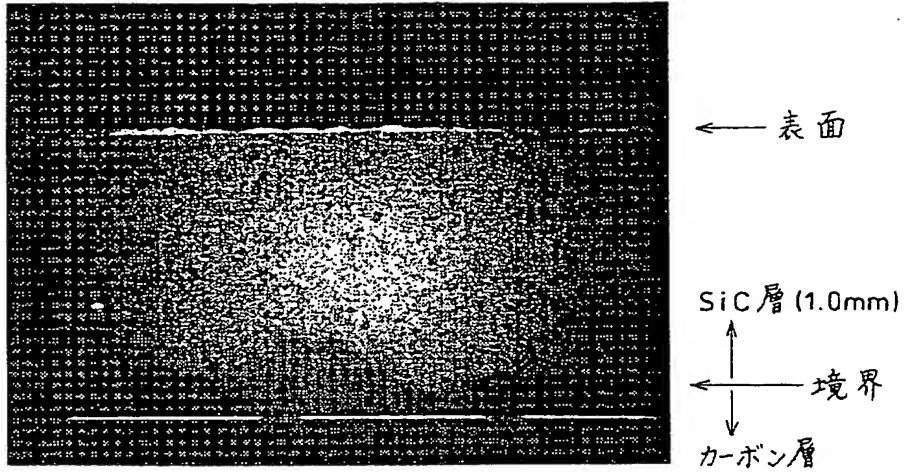
【図3】

図面代用写真



【図5】

図面代用写真



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

F16J 15/34

識別記号

FI

C04B 35/52

G

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.